

27nov01 11:30:17 User244515 Session D1294.1  
Sub account: 030268-0284079 CW

1/29/1  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008939036  
WPI Acc No: 1992-066305/199209  
XRAM Acc No: C92-030365

Ternary polycarbonate-based mixts. with high impact strength etc. -  
contg. thermoplastic aromatic polycarbonate, glass fibre and terpolymer  
of 2-8C olefin, alkyl acrylate and maleic anhydride

Patent Assignee: BAYER AG (FARB )  
Inventor: HORN K; KIRCHER K  
Number of Countries: 006 Number of Patents: 005  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP--472064	A	19920226	91EP-0113387	A	19910809	199209 B
DE-4026475	A	19920227	90DE-4026475	A	19900822	199210
JP04233967	A	19920821	91JP-0229770	A	19910816	199242
US-5202374	A	19930413	91US-0744762	A	19910814	199317
EP--472064	A3	19920805	91EP-0113387	A	19910809	199336

Priority Applications (No Type Date): 90DE-4026475 A 19900822  
Cited Patents: NoSR.Pub; 3.Jnl.Ref; FR-2580656; FR-2617176; JP03080135;  
JP57200444; JP63027553; WO-8000083

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP--472064	A				
Designated States (Regional): DE FR GB IT					
JP04233967	A		7	C08L-069/00	
US-5202374	A		6	C08L-069/00	

Abstract (Basic): EP 472064 A

Ternary mixts. contain (A) 49.9-96.9 wt. % thermoplastic aromatic polycarbonate and/or polyester-carbonate; (B) 3-50 wt. % glass fibre and (C) 0.1-10 wt. % 2-8C olefin/acrylate ester/maleic anhydride terpolymer. Prodn. of (I) comprises melt compounding (A) with (B) and (C) at 260-360 deg.C and then cooling and granulating the mixt. by known methods.

Specifically, (I) also contain additive(s) e.g. fillers, plasticisers, flow additives, stabilisers, pigments and fire retardants, which are incorporated in normal amts. before, during or after the mixing process.

Pref. (A) is a polycarbonate based on Bisphenol A or 1.1-bis-(4-hydroxyphenyl) -3,3,5-trimethylcyclohexane and (C) is a copolymer or graft copolymer, pref. a terpolymer of 40-90 wt. % ethylene, 5-40 wt. % 1-8C alkyl acrylate and 1-15 wt. % maleic anhydride; (I) contains 79.6-94 wt. % (A) 5-20 wt. % (B) and 0.4-3 wt. % (C).

USE/ADVANTAGE - (I) are useful for the prodn. of moulded prods. e.g. by injection moulding esp. for applications requiring polycarbonates with high rigidity and high impact strength, mixts. (I)

are less prone to discolouration after ageing in hot air (w.r.t. prior-art polycarbonate-polyanhydride mixts).

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5202374 A

Thermoplastic moulding compsn. comprises (A) 49.9-96.9% of at least one member of gp. e.g. thermoplastic aromatic polycarbonate or thermoplastic aromatic polyester carbonate; (B) 5-20% of glass fibres, and (C) 0.4-3% of 2-8C olefin/acrylic acid ester/maleic acid anhydride terpolymer (pref. contg. 1-15 wt.% of the maleic acid anhydride). The percentages relate to the wt. of the compsn.

USE/ADVANTAGE - The compsn. is suitable for moulding articles having rigidity and toughness properties. They have high impact strength and are stable in colour after hot air ageing

Dwg.0/0

Title Terms: TERNARY; POLYCARBONATE; BASED; MIXTURE; HIGH; IMPACT; STRENGTH ; CONTAIN; THERMOPLASTIC; AROMATIC; POLYCARBONATE; GLASS; FIBRE;

TERPOLYMER; OLEFIN; ALKYL; ACRYLATE; MALEIC; ANHYDRIDE

Index Terms/Additional Words: POLYOLEFIN; POLYACRYLATE

Derwent Class: A17; A23

International Patent Class (Main): C08L-069/00

International Patent Class (Additional): C08K-007/14; C08L-023/08;

C08L-051/06; C08L-067/00; C08L-023-08; C08L-069/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-F05; A04-F06B; A04-G08A; A05-E06A; A07-A04D;

A11-A04; A12-S08B; A12-S08E; A12-S09

Plasdoc Codes (KS): 0004 0011 0016 0038 0218 0226 0235 0242 0251 0258 0265

0272 0279 0293 0496 0531 0538 0545 0552 0559 0566 0573 0580 0594 1291

1292 1373 1377 1418 2100 2123 2208 2211 2214 2221 2231 2237 2281 2321

2325 2332 2334 2368 2465 2542 2545 2559 2589 2617 2628 2667 2679 3007

3021 3035

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 02& 034 038 040 041 046 047 050 051 052 053 054 074 076 081 082  
083 084 092 098 104 105 106 143 144 145 151 155 157 158 220 221 222  
28& 305 308 309 312 315 329 33- 339 364 365 368 369 374 392 393 394  
396 398 400 441 456 461 476 479 512 516 518 539 551 556 560 566 604  
608 679 698 723 726 729 021 022 023 024 025 026 027 027 029 049  
053 053 054 055 055 056 057 058 059 129 129 137 137 141 210 212 220  
221 221 222 223 223 228 232 232 233 233 236 246 254 254 255 258 261  
262 266 267 300 302 303

Derwent Registry Numbers: 5214-U



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 472 064 A2**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **91113387.4**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08L 69/00, C08K 7/14,**  
**/(C08L69/00,23:08),(C08L69/00,**  
**51:06)**

⑳ Anmeldetag: **09.08.91**

③① Priorität: **22.08.90 DE 4026475**

⑦① Anmelder: **BAYER AG**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.02.92 Patentblatt 92/09**

**W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT**

⑦② Erfinder: **Horn, Klaus, Dr.**  
**Bodelschwinghstrasse 12**  
**W-4150 Krefeld(DE)**  
Erfinder: **Kircher, Klaus, Dr.**  
**Alfred-Kubin-Strasse 3**  
**W-5090 Leverkusen 1(DE)**

⑤④ **Ternäre Mischungen.**

⑤⑦ Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ternäre Mischungen enthaltend Polycarbonate und/oder Polyester-carbonate, Glasfasern und C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Olefin-Acrylsäureester-Maleinsäureanhydrid-Terpolymere sowie gegebenenfalls übliche Additive, sowie ein Verfahren zur Herstellung der ternären Mischungen gegebenenfalls einschließlich der üblichen Additive.

**EP 0 472 064 A2**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ternäre Mischungen, enthaltend

A) 49,9 bis 96,9 Gew.-%, vorzugsweise

59,9 bis 96,9 Gew.-% und insbesondere

79,6 bis 94,9 Gew.-% an thermoplastischen, aromatischen Polycarbonaten und/oder thermoplastischen, aromatischen Polyesterarbonaten,

B) 3 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise

3 bis 40 Gew.-% und insbesondere

5 bis 20 Gew.-% an Glasfasern und

C) 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise

0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere

0,4 bis 3 Gew.-% an C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Olefin-Acrylsäureester-Maleinsäureanhydrid-Terpolymeren,

wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten A) + B) + C) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Glasfaserhaltige Polycarbonate mit einem Zusatz von Polyanhydrid-Harzen sind bekannt (siehe US-Patent 4 420 584 und EP-B1-0 063 769). Diese Formmassen haben eine verbesserte Schlagzähigkeit und eine größere Bruchdehnung. Im Heißluftalterungstest verfärben sich diese Polycarbonatformmassen jedoch stark, was mit einem molekularen Abbau der Polycarbonatmatrix einhergeht.

Demgegenüber haben die erfindungsgemäßen Mischungen neben einer guten Schlagzähigkeit auch einen stabilen Farbort nach Heißluftalterung.

## 20 Die Komponenten

Die Polycarbonatkomponente A) ist sowohl ein Homocopolycarbonat als auch ein Copolycarbonat, wobei auch Mischungen von Polycarbonaten sowohl von Homopolycarbonaten als auch von Copolycarbonaten geeignet sind.

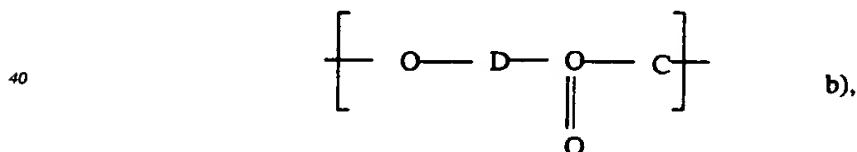
Die Polycarbonate gemäß Komponente A) sollen Gewichtsmittelmolekulargewichte  $M_w$  (ermittelt beispielsweise in bekannter Weise über die relative Lösungsviskosität oder durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung) von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise von 20.000 bis 80.000 haben.

Die Polycarbonate gemäß Komponente A) sind solche auf Basis der Diphenole der Formel a)

30 HO—D—OH a),

worin D ein zweibindiger aromatischer Rest von 6 bis 50 C-Atomen, insbesondere von 12 bis 45 C-Atomen, ist, der noch Heteroatome oder C-haltige Heterosegmente enthalten kann, welche nicht unter den 6 bis 50 C-Atomen subsummiert sind.

35 Die Polycarbonate haben somit bifunktionelle Struktureinheiten der Formel b)



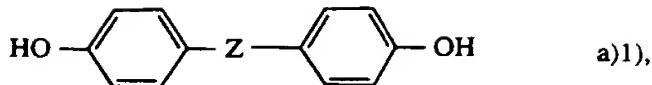
45 worin D die vorstehend genannte Bedeutung hat.

Die Polycarbonate der Komponente A) können darüber hinaus in bekannter Weise (siehe beispielsweise DE-PS 2 500 092 und US-PS 4 185 009) durch den Einbau geringer Mengen, vorzugsweise zwischen 0,05 und 2 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Diphenole, an drei oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei OH-Gruppen verzweigt sein.

50 Einige der verwendeten Verbindungen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxygruppen sind beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,6-Bis-(2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan und 1,4-Bis-(4,4'-dihydroxytriphenyl-methyl)-benzol.

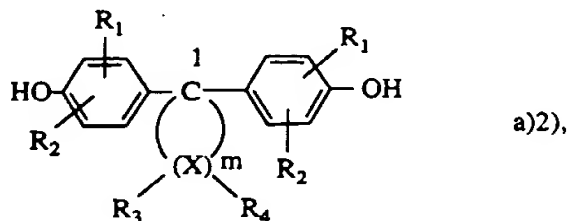
Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(4-hydroxy-3-methyl-phenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

55 Geeignete Diphenole der Formel a) sind beispielsweise solche der Formel a1)



5 worin Z eine Einfachbindung, ein Alkylen-Rest mit 1 bis 8 C-Atomen, ein Alkyliden-Rest mit 2 bis 12 C-Atomen, ein Cyclohexyliden-Rest, ein Benzyliden-Rest, ein Methyl-benzyliden-Rest, ein Bis-(phenyl)-methylen-Rest, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -CO- oder -O- ist, wobei die durch Z verknüpfte Phenylen-Kerne noch durch Methyl, Brom oder Chlor ein- oder zweifach substituiert sein können.

10 Geeignete Diphenole der Formel a) sind auch solche der Formel a)2)



15 worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C<sub>1</sub>-, C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, bevorzugt Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Benzyl,

25 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub>, für jedes X individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl

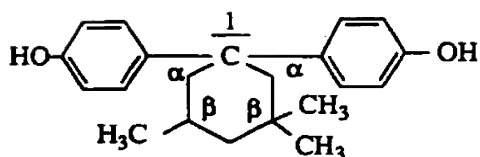
und

X Kohlenstoff bedeuten,

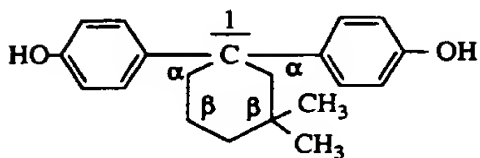
30 mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom X R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gleichzeitig Alkyl bedeuten.

Hierbei sind an 1 bis 2 Atomen X, insbesondere nur an einem Atom X, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gleichzeitig Alkyl. Bevorzugter Alkylrest ist Methyl; die X-Atome in α-Stellung zu dem diphenyl-substituierten C-Atom (C-1) sind bevorzugt nicht dialkylsubstituiert, dagegen ist die Alkyl-disubstitution in β-Stellung zu C-1 bevorzugt.

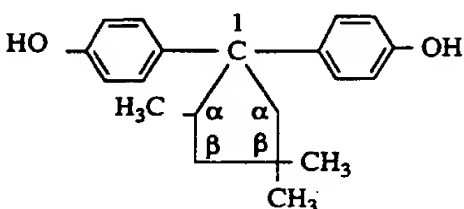
Insbesondere sind hierbei bevorzugt Dihydroxydiphenylcycloalkane mit 5 und 6 Ring-C-Atomen im cycloaliphatischen Rest (m = 4 oder 5 in Formel a)2)) wie beispielsweise die Diphenole der Formeln



a)2)1),



a)2)2) und



a)2)3),

wobei das 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Formel a)2)1)) besonders bevorzugt ist.

Die Diphenole der Formel a)2), ihre Herstellung und ihre Verwendung, gegebenenfalls in Kombination mit anderen Diphenolen, zur Herstellung von Homopolycarbonaten und Copolycarbonaten ist Gegenstand der deutschen Offenlegungsschrift 3 832 396 (Le A 26 344).

Die Herstellung der übrigen Polycarbonate der Komponente A), beispielsweise aus den Diphenolen der Formel a)1) ist auch literaturbekannt. (Siehe dazu beispielsweise H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York, 1964 oder US-Patente 3 028 365 und 3 275 601.)

Beispiele für Diphenole der Formel a) sind

Hydrochinon,

Resorcin,

Dihydroxydiphenyle,

Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,

Bis-(hydroxyphenyl)-ether,

Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,

$\alpha,\alpha'$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole,

sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

Diese und weitere geeignete Diphenole der Formel a) sind z.B. in den US-PS 3 028 365, 2 999 835, 3 148 182, 3 275 601, 2 991 273, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131 und 2 999 846, in den deutschen Offenlegungsschriften 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 095, der französischen Patentschrift 1 561 518 und in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964" beschrieben.

Bevorzugte Diphenole der Formel a) sind beispielsweise:

4,4'-Dihydroxydiphenyl,

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,

2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,

$\alpha,\alpha'$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,

2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan,

2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan,  
 Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan,  
 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,  
 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,  
 5  $\alpha,\alpha'$ -Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,  
 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,  
 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan  
 sowie die Diphenole a)2)1), a)2)2) und a)2)3).

Besonders bevorzugte Diphenole der Formel a) sind beispielsweise:

10 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,  
 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,  
 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,  
 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,  
 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und  
 15 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan der Formel a)2)1).

Insbesondere sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan bevorzugt.

Die Diphenole der Formel a) können sowohl einzeln als auch im Gemisch eingesetzt werden.

Als Kettenabbrucher zur Regelung des Molekulargewichts dienen in bekannter Weise monofunktionelle  
 20 Verbindungen in üblichen Konzentrationen. Geeignete Verbindungen sind z.B. Phenol, tert-Butylphenole  
 oder andere Alkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-substituierte Phenole.

Zur Regelung des Molekulargewichts sind insbesondere kleine Mengen Phenole der Formel c) geeignet



30 worin R einen verzweigten C<sub>8</sub>- und/oder C<sub>9</sub>-Alkylrest darstellt.

Bevorzugt ist im Alkylrest R der Anteil an CH<sub>3</sub>-Protonen zwischen 47 und 89 % und der Anteil der CH- und CH<sub>2</sub>-Protonen zwischen 53 und 11 %; ebenfalls bevorzugt ist R in o- und/oder p-Stellung zur OH-Gruppe, und besonders bevorzugt die obere Grenze des ortho-Anteils 20 %. Die Kettenabbrucher werden im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 10, bevorzugt 1,5 bis 8 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Diphenole,

35 eingesetzt.

Thermoplastische, aromatische Polyestercarbonate gemäß Komponente A) der vorliegenden Erfindung sind solche erhältlich in bekannter Weise an Diphenolen, Phosgen, aromatischen Dicarbonsäuredichloriden, Kettenabbruchern und gegebenenfalls Verzweigern. Geeignete Diphenole sind die für die Polycarbonat-Herstellung bereits genannten der Formel a).

40 Geeignete Kettenabbrucher sind beispielsweise Monophenole, wie sie auch für die Polycarbonat-Herstellung geeignet sind.

Geeignete Verzweiger sind die vorstehend für die Polycarbonat-Herstellung genannten drei oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, wobei neben phenolischer Verbindung darüber hinaus auch aromatische Tricarbonsäurechloride oder aromatische Tetracarbonsäurechloride oder Säurechloride von noch höherwertigen, aromatischen Carbonsäuren eingesetzt werden können. Sie werden in Mengen von 0,01 bis 1 Mol-%, bezogen auf eingesetzte aromatische Dicarbonsäuredichloride, eingesetzt, während bei Einsatz von phenolischen Verzweigern deren Menge von 0,01 bis 1 Mol-% sich auf eingesetzte Diphenole zur Herstellung des aromatischen Polyestercarbonates bezieht.

Geeignete aromatische Dicarbonsäuredichloride sind Terephthalsäuredichlorid, Isophthalsäuredichlorid, 50 o-Phthalsäuredichlorid, Diphenyl-dicarbonsäure-dichlorid, Naphthalindicarbonsäure-dichlorid und deren Gemische.

Bevorzugte Gemische sind solche von Terephthalsäuredichloriden mit Isophthalsäuredichloriden im Verhältnis 20:1 bis 1:20, insbesondere von 7:3 bis 3:7.

Die aromatischen Polyestercarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung haben bis etwa 80 Mol-%, 55 vorzugsweise bis etwa 50 Mol-% Carbonatgruppen, bezogen auf die Molsumme an Carbonatgruppen und aromatischen Carbonsäureestergruppen.

Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der erfindungsgemäßen aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität ( $\eta_{rel}$ ) der aromatischen Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polyestercarbonat in 100 ml  $CH_2Cl_2$ -Lösung bei 25 °C).

Die Polyestercarbonatkomponente A) ist sowohl ein Homopolyestercarbonat als auch ein Polyestercarbonat auf Basis mehrerer Diphenole, sowohl ein Polyestercarbonat auf Basis nur einer aromatischen Dicarbonsäure als auch auf Basis mehrerer Dicarbonsäuren. Die Polyestercarbonate der Komponente A) sowie ihre Herstellung sind bekannt (siehe beispielsweise EP-OS 0 036 080 (Le A 20 203), DE-OS 3 007 934 (Le A 20 203), US-PS 3 169 121 sowie deutsche Patentanmeldung P 3 903 103 .9 (Le A 26 313) für die Polyestercarbonate aus den Diphenolen der Formel a2)).

Geeignete Glasfasern für die Formmassen der vorliegenden Erfindung sind alle im Handel erhältlichen Glasfasersorten und -typen, also geschnittene Glassorten (Langglasfaser), sofern sie durch geeignete Schichten Polycarbonat-verträglich ausgerüstet sind. Die zur Herstellung der Formmassen verwendeten Glasfasern sind aus E-Glas hergestellt. Unter E-Glas versteht man nach DIN 1259 ein Aluminium-Bor-Silikat-Glas, mit einem Alkalioxid-Gehalt unter 1 Gew.%. Die verwendeten Glasfasern haben einen Durchmesser zwischen 8-20  $\mu m$  und einer Länge von 3-6 mm (chopped strands). Gegebenenfalls kann auch geschichtetes oder ungeschichtetes Kurzglas Verwendung finden.

Geeignete  $C_2$ - $C_8$ -Olefine zur Herstellung der erfindungsgemäßen Terpolymeren gemäß Komponente C) sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Hexen, Butadien, Isopren und Chloropren.

Acrylsäureester zur Herstellung der erfindungsgemäßen Terpolymeren gemäß Komponente c) sind beispielsweise Ester der Acrylsäure mit  $C_1$ - $C_8$ -Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Butanol und n-Octanol.

Erfindungsgemäß geeignete Mengenverhältnisse für die Herstellung der Terpolymeren sind

- 1) 40 bis 90 Gew.%  $C_2$ - $C_8$ -Olefine,
- 2) 5 bis 40 Gew.% Acrylsäureester und
- 3) 0,1 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.% und insbesondere 1 bis 15 Gew.% Maleinsäureanhydrid, wobei die Summe der Gew.% der Komponenten 1) + 2) + 3) jeweils 100 Gew.% ist.

Die erfindungsgemäß geeigneten Terpolymeren gemäß Komponente C) sind kautschukartig, d.h. sie haben elastische Eigenschaften.

Die Terpolymeren der Komponente C) sind entweder Copolymerisate oder Pfropfpolymerisate.

Hierbei kann das Maleinsäureanhydrid während der Synthese mit dem Ethylen und dem Acrylsäureester terpolymerisiert werden oder durch übliche Pfropfreaktion auf eine vorgebildete Pfropfgrundlage polymerisiert werden.

Die erfindungsgemäßen säureanhydridgruppenhaltigen Terpolymeren können nach allen bekannten Polymerisationsverfahren (Emulsions-, Lösungs-, Masse-, Suspensions-, Fällungspolymerisation) sowie nach Kombinationen aus diesen Verfahren hergestellt werden.

Bei der Herstellung der säureanhydridgruppenhaltigen Terpolymeren durch Pfropfreaktion wird das auszufropfende Monomere in Gegenwart der vorgebildeten Pfropfgrundlage polymerisiert.

Es bildet sich dabei neben dem eigentlichen Pfropfpolymerisat auch freies Homopolymerisat. Als Pfropfprodukt wird somit jeweils die Summe der eigentlichen Pfropfcopolymerisate und der freien Polymerisate verstanden. Die Menge des aufgepfropften Monomeren und sein Molekulargewicht kann in weiten Grenzen durch Variationen der Polymerisationsbedingungen beeinflusst werden. Hierzu gehören vor allem: Art des Polymerisationsverfahrens, Temperatur, Aktivatorsystem, Molekulargewichtsregler, Rührbedingungen und Art der Monomer-Dosierung.

Besonders bevorzugte Terpolymerisate sind solche, die hergestellt sind aus

- 1) 40 bis 90 Gew.% Ethylen,
- 2) 5 bis 40 Gew.% eines oder mehrerer Acrylsäure- $C_1$ - $C_8$ -alkylester und
- 3) 0,1 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.% und besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.% Malinsäureanhydrid,

wobei die Summe der Gew.% der Komponenten 1) + 2) + 3) jeweils 100 Gew.% ist.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Terpolymeren sollen im wesentlichen unvernetzt sein, d.h. sie sollen zu mindestens 90% in heißen Lösungsmitteln wie z.B. Toluol, Ethylbenzol oder Tetrachlorethylen löslich sein. Die Terpolymeren gemäß Komponente C) besitzen Schmelzpunkte von 40 bis 160 °C, vorzugsweise von 60 bis 150 °C. Die Schmelzpunkte wurden nach der DSC-Methode (Differential-Scanning-Calorimeter-Methode) bestimmt.

Die Vicat-Temperaturen der erfindungsgemäß einzusetzenden Terpolymeren liegen im Bereich zwischen 30 bis 110 °C, vorzugsweise 35 bis 90 °C, gemessen nach DIN 53 460.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen aus den Komponenten A), B) und C) erfolgt in der Weise, daß man das Polycarbonat mit den Glasfasern und dem säureanhydridgruppenhaltigen Terpolymer bei Temperaturen zwischen 260 °C und 360 °C, vorzugsweise zwischen 280 °C und 320 °C schmelzcom-



poundiert und das erhaltene Gemisch in bekannter Weise abkühlt und granuliert.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen können die üblichen Zweiwellenextruder verwendet werden, die zum Mischen von Polycarbonat und Glasfasern geeignet sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen aus den Komponenten A), B) und C), das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Polycarbonat mit den Glasfasern und dem säureanhydridgruppenhaltigen Terpolymer bei Temperaturen zwischen 260 °C und 360 °C, vorzugsweise zwischen 280 °C und 320 °C schmelzcompoundiert und das erhaltene Gemisch in bekannter Weise abkühlt und granuliert.

Den erfingsgemäßen Mischungen können noch die für die Komponenten A), B) und C) bekannten Additive in bekannten Mengen vor oder während oder nach der Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen in üblichen Mengen eingearbeitet werden.

Geeignete Additive sind Füllstoffe, wie beispielsweise mineralische Füllstoffe, Weichmacher, Fließmittel, Stabilisatoren gegen UV-Licht, Hitze, Feuchtigkeit und gegen O<sub>2</sub>-Einwirkung, Pigmente und Flammenschutzmittel.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch Mischungen bestehend aus den erfindungsgemäßen Komponenten A), B) und C) und mindestens einem Zusatz, ausgewählt aus Füllstoffen, Weichmachern, Fließmitteln, Stabilisatoren, Pigmenten und Flammenschutzmitteln.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen, bestehend aus den erfindungsgemäßen Komponenten A), B) und C) und mindestens einem Zusatz, ausgewählt aus Füllstoffen, Weichmachern, Fließmitteln, Stabilisatoren, Pigmenten und Flammenschutzmitteln, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man vor oder während oder nach der Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen aus den Komponenten A), B) und C) mindestens einen der genannten Zusätze in den für die Komponenten A), B) und C) üblichen Mengen in bekannter Weise einarbeitet.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können, in bekannter Weise zu Formkörpern verarbeitet werden, indem man sie beispielsweise auf Spritzgußmaschinen zu verschiedenen Formkörpern verspritzt.

Die erfindungsgemäßen Mischungen finden Anwendung überall dort, wo Formkörper aus glasfaserhaltigem Polycarbonat eingesetzt werden, mit dem Anforderungsprofil großer Steifigkeit und Zähigkeit.

#### Beispiele 1-5

I) Ein bei 120 °C in 24 h getrocknetes aromatisches Polycarbonat mit einer relativen Viskosität  $\eta_{rel} = 1,28$  (0,005 g cm<sup>-3</sup> in Methylenchlorid, 25 °C) wird in einem Doppelwellenextruder bei Temperaturen von 300-320 °C aufgeschmolzen.

Dann dosiert man eine Mischung aus Glasfasern und säureanhydrid-haltigem Terpolymer direkt in die Polycarbonatschmelze. Der Polymerstrang wird gekühlt, granuliert und nach für glasfaserverstärkte Polycarbonate üblichen Techniken zu Spritzkörpern verarbeitet.

II) Als Glasfasern werden in den Beispielen Polyurethan- geschlichtete eingesetzt mit einem Durchmesser von 14 µm und einer Länge von 3 mm.

III) Die Herstellung der in den Beispielen verwendeten Terpolymeren erfolgt, indem man Ethylen, Acrylsäurebutylester und Maleinsäureanhydrid in einem Hochdruckprozeß, gegebenenfalls in Anwesenheit geeigneter Katalysatoren, polymerisiert.

Zusammensetzung der verwendeten Terpolymeren			
Terpolymer	Ethylen (Gew.%)	Acrylsäureester (Gew.%)	Maleinsäureanhydrid (Gew.%)
A	83,5	10,0	6,5
B	62,8	24,6	12,6
C	55,4	32,3	12,3

EP 0 472 064 A2

Ausgangsmaterial (Gew.%)	Beispiele				5 Vergleichs- beispiel
	1	2	3	4	
I) Polycarbonat	89,5	88	88	88	90
II) Glasfaser	10	10	10	10	10
III) Terpolymer A	0,5	2	-	-	-
B	-	-	2	-	-
C	-	-	-	2	-

Ausgangsmaterial (Gew.-%)	Beispiele										Vergleichs- beispiel	15	Vergleichs- beispiel
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15			
I) Polycarbonat	84	83	82	85	84	83	85	77,5	77	80			
II) Glasfaser	15	15	15	15	15	15	15	20	20	20			
III) Terpolymer A	1	2	3	-	-	-	-	2,5	3	-			
III) Terpolymer C	-	-	-	-	1	2	-	-	-	-			

Die charakteristischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

	$\eta_{rel}$	Schlag- zähigkeit n. DIN 53453 kJ/m <sup>2</sup>	Kerbschlag- zähigkeit n. DIN 53453 kJ/m <sup>2</sup>	E-Modul Zugversuch n. DIN 53457 MPa	E-Modul Biegeversuch n. DIN 53457 MPa	Vicat B 120 Temp. °C
Beispiel 1	1,285	90	10	4200	3855	145
2	1,284	ng	27	4141	3900	145
3	1,288	ng	27	4115	3860	145
4	1,282	ng	26	4000	3822	144
5	1,287	44	8	4275	3915	146

ng = nicht gebrochen

Die charakteristischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

	$\eta_{rel}^{1)}$	Schlag- zähigkeit n. DIN 53453 kJ/m <sup>2</sup>	Kerbschlag- zähigkeit n. DIN 53453 kJ/m <sup>2</sup>	E-Modul Zugversuch n. DIN 53457 MPa	E-Modul Biegeversuch n. DIN 53457 MPa	Vicat B 120 Temp. °C
Beispiel 6	1,281	ng	24	4954	4614	146
7	1,279	ng	27	4949	4664	147
8	1,278	ng	26	4979	4672	146
9	1,279	35	10	5030	4633	147

1) Bestimmt am Prüfstab  
ng = nicht gebrochen

Die charakteristischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

	$\eta_{rel}^{1)}$	Schlag- zähigkeit n. DIN 53453 kJ/m <sup>2</sup>	Kerbschlag- zähigkeit n. DIN 53453 kJ/m <sup>2</sup>	E-Modul Zugversuch n. DIN 53457 MPa	E-Modul Biegeversuch n. DIN 53457 MPa
Beispiel 10	1,282	ng	15	4961	4578
11	1,285	ng	23	4851	4565
12	1,280	39	10	5040	4571
13	-	ng	24	5938	5970
14	-	ng	24	6020	5928
15	-	34	13	6064	5675
ng = nicht gebrochen					

#### Patentansprüche

##### 1. Ternäre Mischungen enthaltend

- A) 49.9 bis 96.9 Gew.% an thermoplastischen, aromatischen Polycarbonaten und/oder thermoplastischen, aromatischen Polyester carbonaten,  
 B) 3 bis 50 Gew.% an Glasfasern und  
 C) 0,1 bis 10 Gew.% an C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Olefin-Acrylsäureester-Maleinsäureanhydrid-Terpolymeren, wobei die

## EP 0 472 064 A2

Summe der Gew.% der Komponenten A) + B) + C) jeweils 100 Gew.% beträgt.

2. Verfahren zur Herstellung der Mischung des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polycarbonat mit den Glasfasern und dem säureanhydridgruppenhaltigen Terpolymeren bei Temperaturen zwischen 260 und 360 °C, schmelzkomponiert und das erhaltene Gemisch in bekannter Weise abkühlt und granuliert.  
5
3. Mischungen gemäß Anspruch 1, bestehend aus den Komponenten A), B) und C) und mindestens einem Zusatz, ausgewählt aus Füllstoffen, Weichmachern, Fließmitteln, Stabilisatoren, Pigmenten und Flammenschutzmitteln.  
10
4. Verfahren zur Herstellung der Mischungen des Anspruchs 3 gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man vor oder während oder nach der Herstellung der Mischungen aus den Komponenten A), B) und C) mindestens einen Zusatz, ausgewählt aus Füllstoffen, Weichmachern, Fließmitteln, Stabilisatoren, Pigmenten und Flammenschutzmitteln in den für die Komponenten A), B) und C) üblichen Mengen in bekannter Weise einarbeitet.  
15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 472 064 A3**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91113387.4**

22 Anmeldetag: **09.08.91**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08L 69/00, C08K 7/14,**  
**/(C08L69/00,23:08),(C08L69/00,**  
**51:06)**

30 Priorität: **22.08.90 DE 4026475**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.02.92 Patentblatt 92/09**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT**

86 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: **05.08.92 Patentblatt 92/32**

71 Anmelder: **BAYER AG**

**W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

72 Erfinder: **Horn, Klaus, Dr.**  
**Bodelschwinghstrasse 12**  
**W-4150 Krefeld(DE)**  
Erfinder: **Kircher, Klaus, Dr.**  
**Alfred-Kubin-Strasse 3**  
**W-5090 Leverkusen 1(DE)**

54 **Ternäre Mischungen.**

57 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ternäre Mischungen enthaltend Polycarbonate und/oder Polyestercarbonate, Glasfasern und C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Olefin-Acrylsäureester-Maleinsäureanhydrid-Terpolymere sowie gegebenenfalls übliche Additive, sowie ein Verfahren zur Herstellung der ternären Mischungen gegebenenfalls einschließlich der üblichen Additive.

EP 0 472 064 A3





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 3387

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	FR-A-2 617 176 (SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES) * Ansprüche 1,2,8 * * Seite 1, Zeile 13 - Zeile 18 * * Seite 2, Zeile 27 - Zeile 32 * * Seite 4, Zeile 2 - Zeile 34 *	1-4	C08L69/00 C08K7/14 //(C08L69/00, 23:08) (C08L69/00, 51:06)
X	FR-A-2 580 656 (SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A.) * Ansprüche 1,3,4 * * Seite 3, Zeile 14 - Zeile 35 *	1-4	
P,X	WORLD PATENTS INDEX LATEST Section Ch, Week 9120, 17. Juli 1991 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A, AN 91-144216 & JP-A-3 080 135 (NIPPON GLASS FIBER K.K.) 4. April 1991 * Zusammenfassung *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 237 (C-509)(3084) 6. Juli 1988 & JP-A-63 027 553 (NISSAN MOTOR CO. LTD.) 5. Februar 1988 * Zusammenfassung *	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)  C08L C08K
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 53 (C-154)(1198) 3. März 1983 & JP-A-57 200 444 (IDEMITSU SEKIYU KAGAKU K.K.) 8. Dezember 1982 * Zusammenfassung *	1-2	
A	WO-A-8 000 083 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) * Ansprüche 1,2,4-12,14-17 *	1-4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Bezeichnet	Abgeschlossen der Recherche	Prüfer	
OEN HAAG	10 JUNI 1992	HOLLENDER C. J. F.	
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE			
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur		I: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument  & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überzustimmendes Dokument	

EP FORM 150 (01/91) (P.0001)